1845

Larivière



A MON PÈRE ET A MA MÈRE.

Regrets éternels !

~~~~~~~~~~

A MONSIEUR GAY-LUSSAC,

PAIR DE FRANCE, MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES, PROFESSEUR-ADMINISTRATEUR AU JARDIN-DU-ROI, ETC., ETC.

Son Élève reconnaissant.

F. LARIVIÈRE.
~~~~~~~~~~

DE L'ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LES CORPS GRAS;

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

le 1er février 1845,

PAR F. LARIVIÈRE,

Ex-interne des hôpitaux et hospices civils de Paris, ex-préparateur de la Faculté de Pharmacie, membre fondateur de la société d'Emulation, aide chimiste au Jardin-du-Roi.

NÉ A TREIGNAC (CORRÈZE).





PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1845

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Duméril.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Caventou, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry.	Chimie.
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier.	Pharmacie.
Guibourt.	Histoire naturelle.
Guilbert.	Histoire naturelle.
Guiart.	Botanique.
Caventou.	Toxicologie.
Soubeiran.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. Boudet.
Chatin.
Gobley.
Buignet.
Henry.

Nota. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

ACTION

DE L'ACIDE NITRIQUE

SUR LES CORPS GRAS.



Après que M. Chevreul, dans son grand travail sur les corps gras, eut fait connaître l'altération que l'acide nitrique fait éprouver à l'acide stéarique; lorsqu'on connut que l'Anglais Heard se servait d'acide nitrique pour durcir le suif; lorsqu'enfin Poutet, pharmacien de Marseille, eut publié que le nitrate acide de mercure jouit de la propriété de durcir certaines huiles, il devenait intéressant de savoir quelles altérations ces différents corps peuvent éprouver.

Cette question, on peut le dire, a été traitée, dans ces dernières années, avec beaucoup de succès par MM. Bussy et Lecanu, Boudet, Laurent, Bromeis et Tilly.

Embrassant chacun une partie du problème, ils l'ont élucidé de manière à faire croire que bientôt il sera complétement résolu. De notre côté, nous avions entrepris quelques recherches dont les résultats étaient d'accord avec ceux des chimistes qui, à cette époque, s'occupaient de la même question et ont été publiés en grande partie. Aujourd'hui, nous devons en prévenir, il ne nous restera que peu de chose à ajouter. Avant, nous allons dire quelques mots de la marche qu'a suivie l'élucidation du problème.

Guidés sans doute par la connaissance précise des propriétés des

acides gras découverts par M. Chevreul, MM. Bussy et Lecanu pensèrent que le durcissement du suif par une petite quantité d'acide nitrique pourrait venir de l'oxidation de la stéarine et de la margarine; que l'acide nitrique, dans cette circonstance, pouvait réagir de manière à donner des produits identiques à ceux que M. Chevreul avait retirés des savons. Dans le but d'éclairer cette hypothèse ils entreprirent quelques expériences qui, bientôt, réalisèrent leurs prévisions.

Plus tard, supposant que ce n'était pas au sel mercuriel, mais bien à l'acide nitrique en excès qu'il fallait attribuer le durcissement de certaines huiles, M. Boudet prouva par des expériences nettes que c'est à l'acide hyponitrique que cet effet est dû : il nous fit connaître l'élaïdine et l'acide élaïdique comme produits résultant de cette réaction.

M. Laurent, en étudiant l'action que l'acide nitrique exerce sur l'acide oléique et l'huile d'olives nous a fait connaître les acides *subérique*, *pimélique*, *adipique*, *lipique*, azélaïque et azoléique qui prennent tous naissance dans cette réaction.

Dans le but de vérifier l'expérience de M. Chevreul, qui dit (dans son ouvrage, page 28), que l'acide nitrique attaque à chaud l'acide stéarique; que la liqueur acide laisse déposer, par l'évaporation, une substance d'un blanc jaunâtre, très acide, soluble dans l'eau, et que cette matière est souillée d'une substance huileuse, M. Bromeis a repris la question et à fait connaître deux choses importantes qui sont : la transformation de l'acide stéarique en acide margarique dans le premier temps de la réaction; la formation, comme produit principal, de l'acide subérique et celle de l'acide succinique dans le dernier temps. Faisons observer que la matière acide et jaunâtre déjà obtenue par M. Chevreul n'était autre chose que l'acide subérique. En examinant, dans ce même travail, l'altération qu'éprouve l'acide oléique dans les mêmes circonstances, M. Bromeis a pu vérifier les résultats de M. Laurent; toutefois il signale une différence dans l'acide oléique des huiles siccatives.

D'après ce chimiste, ce dernier acide se transforme en acides subérique et oxalique sans fournir d'autres produits. Nous aurons occasion d'y revenir plus tard, lorsque nous examinerons les huiles siccatives. Le dernier travail relatif à l'action que l'acide nitrique exerce sur les corps gras a été publié en 1841 par Tilly, qui a examiné les produits que fournit l'huile de ricin. Indépendamment de l'acide subérique, ce chimiste nous a fait connaître, dans son intéressant travail, un acide nouveau qu'on peut, d'après ses expériences, considérer comme étant un degré d'oxidation supérieur de l'acide si curieux découvert dans le vin par MM. Pelouze et Liebig, et que pour cette raison ils ont appelé œnanthyque.

Sans revendiquer le moindre bénéfice à notre égard, nous pouvons dire qu'à l'époque où le travail allemand a paru, nous avons pu montrer à la société d'émulation un flacon de l'acide que Tilly a retiré de l'huile de ricin et qu'il a désigné sous le nom d'*acide œnanthylique.* (1)

Après avoir rappelé aussi succinctement que possible tout ce qui a été publié relativement à la question qui nous occupe, nous allons essayer d'exposer nos observations.

Nous les étendrons à toutes les huiles végétales qu'on se procure facilement dans le commerce; à quelques produits qui en dérivent et à quelques corps gras tirés des animaux. Comme la réaction est à peu près la même, nous exposerons avec assez de détails ce que nous avons observé pour l'une de ces substances et n'indiquerons, pour les autres, que les particularités qu'elles nous auront présentées.

---

(1) Dans la même séance, M. Bussy, directeur de la Faculté, nous a présenté de l'acide œnanthylique qu'il avait retiré de l'huile de ricin. Ces jours derniers il m'a fait voir de l'œnanthylate de baryte qui m'a paru fort beau.

Action de l'acide nitrique sur l'huile de ricin.

Lorsqu'on mélange l'huile de ricin avec de l'acide nitrique de 1,30 de densité, après quelques instants, si l'on élève tant soit peu la température, il s'établit une réaction qui augmente rapidement d'intensité et finit par devenir si vive que presque tout le mélange sort de la cornue dans laquelle il se trouve. Sans avoir égard aux autres gaz qui peuvent prendre naissance, il se forme une quantité si considérable de vapeurs nitreuses que bientôt une explosion se fait entendre si les issues ne sont pas suffisantes pour les laisser s'échapper. Il faut, dans cette opération, employer une cornue qui puisse contenir six à sept fois le volume du mélange, laisser l'ouverture du récipient entièrement ouverte et agiter la masse pour favoriser le dégagement des gaz. Une fois commencée, il faut retirer tout le feu : l'opération se continue d'elle-même pendant longtemps ; ce n'est que vers la fin, lorsqu'elle s'est considérablement ralentie, qu'on doit chauffer un peu pour faciliter l'ébullition ; alors il n'y a plus aucun danger à redouter. On doit, dans cette expérience, employer un poids d'acide qui soit cinq à six fois celui de l'huile ; et lorsqu'on chauffe, après la première réaction, reverser sur la masse celui qui s'est condensé dans le récipient. Après le premier effet, si l'on examine les produits refroidis, on trouve qu'il s'est formé deux couches dans la cornue : l'une supérieure, colorée en jaune sale, de consistance oléagineuse, très acide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis, décomposant les carbonates alcalins à froid, est, comme l'on voit, un acide huileux énergique ; l'autre inférieure, plus ou moins considérable suivant que la réaction a duré plus longtemps, surnageant l'acide nitrique, plus dense que l'acide huileux, blanche, se dissolvant bien dans l'acide nitrique chaud et dans l'eau à 100°, est fortement acide. En chauffant un peu la masse, on peut, comme il est facile de le concevoir, séparer cette dernière substance du produit huileux. L'évaporation de la liqueur acide laisse un produit blanc qui cristallise en grumeaux e

qu'on dit être de l'acide subérique; il est peu soluble dans l'eau froide.

La masse huileuse possède une odeur particulière. Distillée avec de l'eau, elle laisse passer, avec les vapeurs aqueuses, le produit volatil auquel elle doit son odeur. Débarrassée de tout ce produit et chauffée à 100°, elle est inodore; refroidie à 18°, elle offre une consistance gélatineuse, conserve sa couleur jaune et toutes les propriétés que nous lui avons assignées plus haut.

Si nous examinons les produits condensés dans le récipient, nous y trouvons de l'acide nitrique coloré en vert par le gaz nitreux; au dessus on voit une couche huileuse, peu épaisse, qui possède, lorsqu'on l'a séparée de l'acide et lavée à l'eau, l'odeur de la canelle, ou mieux, l'odeur de punaises des bois. Si l'on sent cet acide nitrique distillé, on lui trouve une odeur très prononcée d'acide prussique; évaporé à 100°, il ne laisse rien.

Avant de terminer ce qui a trait aux produits de la première impression de l'acide sur l'huile, nous devons dire que l'acide huileux qui surnage l'acide nitrique dans la cornue fournit, lorsqu'on le soumet à la distillation, un liquide brun, acide, offrant à peu près la même odeur que les produits qu'on obtient en distillant de la graisse ou de l'huile; enfin, qu'il ne peut bouillir sans se décomposer. Nous reviendrons plus tard à son étude.

De ce qui précède, il résulte que la première impression de l'acide nitrique sur l'huile de ricin consiste à la transformer en un acide huileux fixe et en un produit volatil. Il se forme beaucoup de gaz dans cette première réaction.

Si maintenant nous prenons le produit huileux brut pour le soumettre de nouveau à l'action de l'acide nitrique, voici ce que nous remarquons : la réaction est beaucoup moins vive; bientôt la masse diminue sensiblement de volume; elle finit enfin par disparaître de la surface de l'acide. Lorsqu'il ne se forme plus de vapeurs nitreuses, la réaction est terminée.

En laissant refroidir l'appareil jusqu'au lendemain, l'on trouve que

le tout, dans la cornue, s'est pris en une masse blanche. Dans le récipient, on trouve de l'acide nitrique recouvert d'une couche de produit huileux parfaitement transparent.

Pour séparer ce dernier de l'acide nitrique qu'il surnage, il faut se servir d'une pipette, ou mieux d'un entonnoir qu'on a bouché par le bas et dans lequel on verse le mélange. Après quelque temps de repos, lorsque l'acide et le produit huileux se sont bien séparés, il suffit d'enlever le bouchon tout doucement pour laisser s'écouler l'acide nitrique ; lorsqu'il ne reste plus que le produit huileux, il faut enfoncer de nouveau le bouchon et laver à l'eau pour enlever l'acide nitrique qu'il retient.

Lavé plusieurs fois et redistillé avec de l'eau, ce produit a une odeur très différente du précédent.

Le premier avait une odeur qui rappelait celle de la mauvaise canelle ou mieux des punaises des bois ; celui-ci a une odeur qui se rapproche beaucoup de celle de l'acide butyrique. Le premier, quoique acide, se dissolvait incomplétement dans les alcalis carbonatés ; celui-ci s'y dissout avec la plus grande facilité. Ajoutons, pour terminer ce qui a rapport à ces deux produits, qu'ils ne se forment pas à la même époque.

Le produit à odeur de canelle ne se forme qu'au commencement de la réaction ; l'autre se dégage de la masse tout le temps que dure la combustion du produit huileux ; il est d'autant plus beau qu'on le recueille plus tard. C'est sans doute à ce dernier que M. Tilly donne le nom d'acide œnanthylique. Ainsi obtenu, cet acide n'est pas pur ; il est mélangé d'huile qu'ont entraînée les vapeurs nitreuses et aqueuses ; il contient un peu d'huile volatile et doit, avant d'être considéré comme pur, être redistillé plusieurs fois avec de l'eau.

La masse blanche qui reste dans la cornue, lorsqu'on l'a égouttée pour en séparer les eaux mères et lavée à l'eau froide pour enlever l'acide nitrique qui lui adhère, fournit l'acide subérique.

En outre de ce dernier acide qu'elles retiennent encore, les eaux

mères évaporées lentement et avec précaution fournissent de l'acide oxalique et la plupart des acides que M. Laurent a retirés de l'huile d'olives. Nous disons qu'il faut les évaporer lentement, avec précaution, et les laisser dans un endroit froid afin de faciliter la cristallisation des acides qu'elles retiennent, parce que, si l'évaporation se fait trop vite, elles ne tardent pas à devenir sirupeuses; alors il s'établit, lorsqu'on continue de les chauffer même à 100°, une réaction assez vive par suite de laquelle elles noircissent.

Dans cet état, la séparation des différents acides devient très difficile; leur purification exige des manipulations délicates et nombreuses.

Au lieu d'effectuer d'un seul trait le mélange de l'acide et de l'huile, si l'on ajoute cette dernière par fractions, en attendant chaque fois que la première réaction soit terminée, l'opération devient plus facile à conduire.

On obtient, dans cette dernière circonstance, les mêmes produits que par l'autre méthode ; toutefois je n'ai pu remarquer qu'il se formât de produit huileux sentant l'odeur de canelle. Ce qui passe et se condense avec l'acide nitrique possède, à toutes les époques de l'opération, l'odeur de l'acide œnanthylique. Ajoutons que l'acide ricinique, la palmine et l'acide palmique se comportent de la même manière et donnent les mêmes résultats, lorsqu'on les traite par cette méthode.

D'après M. Broméis il suffit, pour avoir de l'acide subérique pur, d'égoutter, de laver et de faire cristalliser plusieurs fois dans l'eau la masse qu'on retrouve dans la cornue lorsque l'acide nitrique paraît ne plus réagir. M. Laurent ne partage pas l'opinion de M. Broméis, et croit qu'ainsi obtenu l'acide subérique retient de l'acide azélaïque. Nous adoptons entièrement sa manière de voir. Quelque prolongés que soient les lavages qu'on fait subir à cette masse, il est toujours possible de démontrer qu'il retient encore de la matière grasse et de l'acide azélaïque. Lorsqu'on veut séparer l'acide subérique de ces deux dernières matières, voici le procédé qu'on peut employer, il nous a réussi :

Dans de l'eau bouillante, on fait dissoudre autant que possible d'acide subérique et l'on continue de chauffer, sur un feu doux, pour faciliter l'évaporation d'une partie du liquide. A mesure que le volume de la dissolution diminue, on voit venir nager à sa surface de petites gouttelettes huileuses qui ne tardent pas à se réunir et se précipiter au fond du vase. On laisse la capsule sur le feu tant qu'il paraît s'en former; puis on la retire pour laisser la liqueur se refroidir. Pendant le refroidissement, il se fait une nouvelle quantité de cette matière d'aspect huileux, et, lorsqu'on juge que bientôt le tout se prendrait en masse, on décante pour la séparer de la dissolution transparente. C'est cette matière huileuse qui fournit l'acide azélaïque lorsqu'on vient à la traiter par l'eau. La liqueur décantée donne l'acide subérique; mais il est bon de faire remarquer qu'il n'est pas encore pur; il retient de la matière grasse et quelques autres acides de composition différente. Pour le purifier, il faut le traiter de nouveau comme nous venons de l'indiquer et le faire bouillir, après, avec de l'acide nitrique. Ce dernier traitement finit de brûler la matière grasse qu'on ne parviendrait à enlever que très difficilement par un autre moyen.

C'est en opérant de la sorte qu'on parvient à avoir de l'acide subérique fondant à 124° et possédant une composition identique lorsqu'on l'a lavé convenablement et fait cristalliser plusieurs fois.

La matière huileuse qui s'est précipitée pendant l'évaporation se solidifie par le refroidissement; elle se présente sous la forme d'une masse amorphe, blanche et un peu grasse au toucher. Traitée par l'eau bouillante elle, lui cède tout l'acide azélaïque; il reste une certaine quantité de matière grasse qu'on sépare. L'acide azélaïque cristallise par le refroidissement de la dissolution; il suffit, pour l'avoir pur, de le faire redissoudre, cristalliser plusieurs fois, et de le sécher entre deux feuilles de papier à la température ordinaire.

Ainsi obtenu, il est du plus beau blanc, très léger, d'un aspect micacé; il se dissout très bien dans l'eau chaude qui le laisse cristalliser en se refroidissant. Les autres propriétés ont été données par M. Lau-

rent; nous n'y reviendrons pas : toutefois, comme M. Broméis n'a pas trouvé cet acide, et que M. Liebig, dans son ouvrage, paraît le mettre en question, nons allons donner les analyses que nous en avons faites.

Acide séché à 100°	0.900	pour 100	H. 8.271	100
ont donné Eau.	0.670		C. 55.424	
Acide carboniq.	1.829		O. 36.305	
Acide séché à 100°	1.182	pour 100	H. 8.272	100
ont donné Eau.	0.880		C. 55.376	
Acide carboniq.	2.400		O. 36.352	

Ces résultats s'accordent assez bien avec ceux qu'a publiés M. Laurent; sa formule, quoique calculée d'après le poids atomique qu'on admettait autrefois pour le carbone, me paraît encore être celle qui les représente le mieux.

On a, en partant de cette formule,

	Calculé.		Trouvé.
C^{10}	7.5000	55.1	54.400
H^{9}	1.1250	8.2	8.271
O^{5}	5.0000	36.7	36.329
	13.6250	100.0	100.000

d'où il résulte que l'hydrate de cet acide doit être représenté $C^{10} H^{8} O^{4} + HO$, et l'acide anhydre par $C^{10} H^{8} O^{4}$.

Acide subérique.

Lorsqu'en suivant le procédé que nous venons d'indiquer, on a séparé autant que possible l'acide azélaïque et la matière grasse qui se trouvaient mélangés avec l'acide subérique, il faut se garder de le croire pur. Il retient encore de la matière grasse qu'on ne peut lui enlever qu'en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique. Traité de la sorte, l'acide subérique nous a présenté des points de fusion variables depuis 108° jusqu'à 126°, suivant que nous l'avions fait bouillir plus ou moins

longtemps. Arrivé à ce dernier point qui paraît exiger environ deux heures, lorsqu'on opère sur 200 grammes d'acide organique, il nous donne la composition suivante qui s'accorde assez bien avec la formule $C^8 H^7 O^4$ que lui ont donnée les chimistes qui se sont occupés de son étude.

					Calculé.	
Acide,	1.300	1.400	1.300			
Eau,	0.956	1.030	0.950			
Ac. carb.,	2.657	2.855	2.660			
H.	8.159	8.174	8.120	H^7	0.875	8.004
C.	55.741	55.520	55.800	C^8	6.000	55.172
O.	36.100	36.300	36.080	O^4	4.000	36.781
	100.000	100.000	100.000		10.875	99.857

La différence que présente le carbone paraît nous indiquer que nous n'avions pas toujours un produit identique; ce fait, d'ailleurs, nous a été confirmé lorsque nous avons voulu prendre l'équivalent de ces trois acides que nous avions préparés à des époques différentes. Les analyses nombreuses de M. Bussy, qui s'est occupé spécialement de l'acide qu'on retire du liége, et celles de M. Laurent qui, le premier, a dit qu'il se formait de l'acide subérique lorsqu'on traitait l'huile d'olives par l'acide nitrique, offrent au moins d'aussi grandes différences. Ces chimistes très distingués ont obtenu quelquefois jusqu'à 56 p. 100 de carbone.

Il me paraissait intéressant de savoir à quoi elles sont dues : dans ce but, j'ai cru devoir examiner avec plus de détail quelle est la nature du produit, lorsque l'acide nitrique faible ne paraît plus réagir.

Si, après avoir égoutté, lavé, fait dissoudre et cristalliser plusieurs fois l'acide qu'un obtient lorsqu'on traite l'huile de ricin par l'acide nitrique faible, on le desséche à 100° pour le brûler par l'oxide de cuivre, voici les résultats qu'on obtient :

Acide,	0.800	1.700	1.400	
Eau,	0.580	1.264	1.032	
Ac. carb.,	1.659	3.528	2.892	Moyenne.
H.	8.044	8.249	8.178	8.157
C.	56.556	56.598	56.337	56.497
O.	35.400	35.153	35.485	35.346
	100.000	100.000	100.000	100.000

Son point de fusion est à 116°

Les eaux de lavage donnent, lorsqu'on les évapore convenablement, un acide qui, purifié par des cristallisations successives et séché à 100°, donne les nombres suivants :

Point de fusion, 108°.

Acide,	1.200	1.000	
Eau,	0.902	0.752	
Ac. carb.,	2.510	2.093	Moyenne.
H.	8.351	8.355	8.353
C.	57.000	57.081	57.041
O.	34.649	34.564	34.606
	100.000	100.000	100.000

Ces acides, comme il est facile de le voir, s'éloignent trop de la composition qu'on attribue à l'acide subérique, pour qu'on ne puisse croire que c'est à leur présence qu'est due la difficulté qu'on éprouve pour arriver à des résultats identiques. Leur point de fusion est très différent de celui de l'acide subérique.

En examinant l'acide qu'on peut séparer des eaux mères, on trouve des nombres un peu différents : nous allons en rapporter quelques-uns.

Analyses de l'acide subérique qu'en retire des eaux-mères.

Après l'avoir lavé, fait cristalliser plusieurs fois et séché à 100°, son point de fusion était à 124°.

Acide	1.100.	1.200.	1.200.
Eau	0.835.	0.897.	0.880.
Ac. carb.	2.260.	2.475.	2.474.
Hydr.	8.434.	8.305.	8.145.
Carb.	56.033.	56.250.	56.227.
Oxig.	35.533.	35.445.	35.628.
	100.000.	100.000.	100.000.

Si l'on traite par l'acide nitrique ordinaire tous les acides précédents en maintenant l'ébullition jusqu'à ce que leur point de fusion se soit élevé jusqu'à 124°, voici les résultats qu'on obtient :

				moyenne.
Acide	1.520.	1.310.	1.495.	
Eau	1.120.	0.950.	1.134.	
Ac. carb.	3.125.	2.690.	3.070.	
Hyd.	8.137.	8.057.	84.	8,108.
Carb.	56.070.	6.000.	560.	36,025.
Oxig.	35.793.	35.943.	356.	35,777.
	100.000.	100.000.	1.000.	100.000.

C'est ce dernier acide qui est le plus constant; c'est celui qui se produit en plus grande quantité.

Après avoir obtenu les données précédentes, j'ai été conduit à analyser l'acide qu'on retire du liége ; dans ce but, j'en ai préparé une assez bonne quantité; j'ai vérifié son point de fusion que j'ai trouvé tel qu'on l'avait indiqué, c'est à dire à 124°, puis je l'ai desséché à l'étuve à 100° pour en faire l'analyse. Voici les nombres qu'il m'a donnés:

Acide	0,800.	0,880.
Eau	0,600.	0,650.
Acide carb.	1.650.	1,650.
Hyd.	8,333.	8,333.
Barb.	56,249.	56,249.
Oxig.	35,418.	35,418.
	100,000.	100,000.

Après de pareils résultats, il ne pouvait plus me rester aucun doute sur l'identité de cet acide avec celui qu'on retire des eaux mères; et comme pour le retirer de ces dernières, j'avais été obligé de les concentrer à 100°, j'ai dû penser que la différence qu'il présentait sous le rapp rt du carbone devait être attribuée à la réaction ultérieure de l'acide nitrique qu'elles contenaient. En le faisant bouillir de nouveau avec de l'acide ordinaire, on l'amène à avoir le même point de fusion que celui qui vient de l'huile, c'est à dire 126°, et la même composition.

Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique concentré sur l'acide venant du liége ou de l'huile, on remarque, si l'on arrête l'opération de temps en temps pour examiner l'altération produite, qu'à mesure que l'ébullition se prolonge, le carbonne de l'acide organique diminue. C'est alors qu'on peut obtenir celui auquel M. Laurent d'une part et M. Bussy de l'autre ont attribué la composition que nous avons indiquée au commencement. C'est par la destruction de l'acide subérique que paraissent prendre naissance tous les acides que M. Laurent a signalés : nous aurons occasion de le montrer.

La manière dont l'acide du liége ou de l'huile se comporte avec l'acide uitrique étant exactement la même, j'ai dû examiner s'ils provenaient tous deux de quelque produit ayant de l'analogie; pour cela, j'ai extrait la cire qu'on peut obtenir en traitant le liége par l'acide nitrique faible; je l'ai purifiée autant que possible en la dissol-

vant dans l'alcool, la précipitant par l'eau, la lavant et la desséchant ensuite. Ainsi purifiée, elle offre les principaux caractères de la cire ordinaire ; son point de fusion est à 63° ; soumise à l'analyse, elle a fourni les nombres suivants :

Cire	1,100.	1,200.
Eau	0,850.	0,928.
Ac. carb.	2,550.	2,785.

			Moyenne.		Calculé.	
Hyd.	8,586.	8,592.	8,589.	H^{10}	1,250.	870.
Carb.	63,222.	63,198.	63,210.	C^{12}	9,000.	6,315.
Oxig.	28,192.	28,210.	28,201.	O^{4}	4,000,	2,815.
	100,000	100,000	100,000		14,250	10,000

Le rapport exact qui existe entre les analyses précédentes et la formule qui les représente permet de croire que la cire que j'ai analysée était assez pure. Sa composition indique que c'est d'elle que prend naissance l'acide subérique ; d'ailleurs l'expérience vient le confirmer. Lorsqu'on vient à la chauffer avec de l'acide nitrique ordinaire, elle ne tarde pas à s'y dissoudre. En arrêtant l'opération aussitôt qu'elle a disparu, l'on trouve, après avoir évaporé l'acide nitrique, lorsqu'on l'a lavée à l'eau bouillante et convenablement desséchée, qu'elle conserve presque toutes ses propriétés physiques. Elle est matte comme la cire primitive, un peu plus blanche, son point de fusion s'est élevé de plusieurs degrés. Son odeur est nulle ; il en est à peu près de même de sa saveur. Elle se dissout bien dans l'alcool, l'éther et l'acide nitrique.

Purifiée autant que possible en la dissolvant dans l'alcool, la précipitant par l'eau, la lavant et la desséchant ensuite, elle m'a donné, lorsque je l'ai brûlée par l'oxide de cuivre, les nombres suivants :

Cire	1.000	1.400	1.300	
Eau	0.890	1.246	1.156	
Ac. carb.	2.160	3.020	2.800	
				MOYENNE.
Hyd.	9.888	9.880	9.879	9.882
Carb.	58.909	58.829	58.741	58.859
Oxig.	31.203	31.291	31.380	31.259
	100.000	100.000	100.000	100.000

Ces analyses ont été faites à des époques distantes ; la cire que j'ai employée chaque fois avait été récemment préparée. Si l'on essaie de les représenter par une formule, la suivante paraît être celle qui leur convient le mieux.

		CALCULÉ.
C^{10}	7.500	58.823
H^{10}	1.250	9.804
O^{4}	4.000	31.373
	12.750	100,000

Actuellement, si l'on veut la rapprocher de la précédente, on trouve qu'elle n'en diffère que par deux équivalents de carbone, qui ont dû disparaître soit à l'état d'acide carbonique, soit à l'état d'acide oxalique, ou tout autrement. La composition de cette espèce de cire nous montre d'une manière évidente que l'acide nitrique, en réagissant sur les composés organiques, ne porte pas spécialement son action sur l'hydrogène, comme semblent le penser quelques chimistes fort distingués ; elle tend à nous démontrer, au contraire, que dans quelques cas comme celui que nous venons de voir, le carbone est attaqué de préférence. Si l'on admettait le contraire, il me paraîtrait difficile d'expliquer l'augmentation d'hydrogène que nous venons de trouver dans ces dernières analyses.

En faisant réagir l'acide nitrique sur cette dernière cire, on la voit

bientôt disparaître ; il se dégage, pendant la réaction, des vapeurs nitreuses abondantes, des gaz complexes qui ont une mauvaise odeur, de l'acide œnanthylique et une huile plus fixe qui possède une odeur particulière.

Dans la cornue, on trouve de l'acide subérique et de l'acide oxalique qu'on sépare facilement en ayant égard à leur différence de solubilité dans l'eau.

Lorsqu'on emploie de l'acide nitrique de 1.30 de densité, et qu'on arrête l'opération aussitôt qu'il paraît ne plus se former de vapeurs nitreuses, on peut constater que l'action de cet acide est la même que lorsqu'il réagit sur l'huile. Préparés de la même manière, les produits qu'on obtient sont les mêmes que ceux que fournit l'huile; nous allons en donner quelques exemples qui serviront à montrer comment se forme l'acide subérique qu'a étudié M. Bussy, et après lui plusieurs autres savants.

Acide retiré de la matière brute après que l'acide nitrique faible ne paraît plus réagir. Point de fusion, = 92°. Il a été bien lavé, on l'a fait cristalliser plusieurs fois, sécher à l'air libre; enfin, avant d'en faire l'analyse, on l'a mis à l'étuve à 100°, où il s'est fondu.

Acide	1.170	1.000
Eau	0.911	0.765
Ac. carb.	2.468	2.120

			MOYENNE.			
Hyd.	8.651	8.490	8.570	H^8	1.000	8.510
Carb.	57.529	57.818	57.674	C^9	6.750	57.446
Oxig.	33.820	33.692	33.756	O^4	4.000	34.044
	100.000	100.000	100.000		11.750	100.000

La formule $C^9 H^8 O^4$ est celle qui convient le mieux à l'hydrate de cet acide ; elle paraît en rapport avec l'équivalent 10.6307 et 10.6562 qu'on obtient en brûlant son sel de plomb. Le calcul donne 10.625.

d'après l'équivalent moyen que nous avons trouvé, la composition en centièmes du sel est la suivante :

Oxide de plomb	56.743	100.000
Acide	43.257	

L'acide anhydre, en supposant que le précédent retient un équivalent d'eau, se laisse représenter par la formule $C^9 H^7 O^3$ que vient confirmer l'analyse du sel de plomb. On a, en effet :

				Calculé.		Trouvé.
Sel de plomb.	1.500	2.000				
Eau	0.488	0.650				
Acide carbon.	1.520	2.020				
Oxide.	56.743	56.743				
Hydrogène.	3.614	3.610	H^7	0.875	8.235	8.351
Carbone.	27.636	27.545	C^9	6.750	63.525	63.776
Oxigène.	12.007	12.102	O^3	3.000	28.240	27.873
				10.625	100.000	100.000

En rapprochant cette formule des précédentes on trouve que la dernière cire a dû perdre 1 équivalent de carbone et 2 équivalents d'hydrogène avant de donner cet acide.

Lorsqu'on fait bouillir pendant environ deux heures 200 grammes de ce dernier avec une quantité suffisante d'acide nitrique faible, on peut en séparer deux acides différents :

L'un moins abondant, plus riche en carbone, passe dans les eaux de lavage d'où l'on peut l'extraire par l'évaporation. Il présente, lorsqu'on l'a bien lavé, fait cristalliser plusieurs fois et sécher convenablement, la composition suivante :

					Calculé.	
Acide.	0.932	Hydr.	8.345	C^{11}	8.250	57.000
Eau.	0.700	Carb.	57.000	H^{10}	1.250	8.600
Acide carb.	1.946	Oxig.	34.655	O^5	5.000	34.400
					14.500	100.000

Quoique la théorie s'accorde avec le résultat analytique, je crois que cette formule doit être vérifiée. On rencontre une différence notable lorsqu'on cherche à comparer l'équivalent théorique à celui que fournit la combustion du sel.

On n'est pas plus heureux lorsqu'on cherche à exprimer théoriquement les résultats analytiques auxquels on parvient quand on brûle, par l'oxide de cuivre, l'acide qui reste comme produit principal ; ici la différence qu'on observe entre l'équivalent théorique et celui que donne le sel est encore plus grande. En effet, la formule qui représente le mieux ce résultat est la suivante :

			Trouvé.
C^{12}	9.750	56.5	56.249
H^{13}	1.500	8.7	8.333
O^{6}	6.000	34.8	35.418
	17.250	100.0	100.000

Jamais l'équivalent qu'on obtient n'est aussi fort. J'ai trouvé presque toujours les nombres 12.99 et 13.05.

Lorsqu'on compare les deux formules precédentes à celles qui représentent la composition des deux cires, du premier acide qui en dérive et de celui dont nous allons parler, on ne peut s'empêcher d'élever quelques doutes sur leur réalité. Leur peu de simplicité montre qu'il est difficile d'avoir ces produits purs.

Quoi qu'il en soit, si l'on chauffe l'un de ces derniers avec de l'acide nitrique fort (celui qu'on obtient en distillant ensemble 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'acide du commerce), on voit se former des vapeurs nitreuses. En arrêtant l'opération après quelques instants, on retrouve un acide qui, après avoir été convenablement lavé, correspond assez exactement à la formule que M. Laurent lui attribue.

Acide.	1.15	1.400	1.610	
Eau.	1.83	1.010	1.161	
Ac. carb.	2.33	2.830	3.250	
				Moyenne.
Hydrog.	8.018	8.015	8.011	8.014
Carbon.	55.256	55.129	55.053	55.144
Oxigène.	36.726	36.856	36.936	36.842
	100.000	100.000	100.000	100.000

D'après la formule $C^8 H^7 O^4$, on a

C^8	6.000	55.172
H^7	0.875	8.004
O^4	4.000	36.781
	10.875	99.957

Si l'on prolonge l'action de l'acide nitrique fort sur ce dernier, on voit l'hydrogène et le carbone diminuer successivement; il est possible, en arrêtant l'opération de temps en temps pour analyser le produit, de trouver un acide analogue à celui que M. Laurent a désigné sous le nom d'acide lipique. En prolongeant l'opération jusqu'à la fin, on ne trouve dans la cornue que de l'acide oxalique.

Il résulte de ce qui précède que la cire de liége, en perdant 2 équivalents de carbone, devient soluble dans l'acide nitrique; que cette dernière, en perdant 1 équivalent de carbone et 2 équivalents d'hydrogène, se transforme en un acide duquel dérivent tous ceux qu'on a trouvés dans les produits de la décomposition de l'huile de ricin par l'acide nitrique; qu'il se forme, par la décomposition de cette cire, de l'acide œnanthylique; enfin, qu'on peut retirer des eaux mères et des eaux de lavages, des acides qui diffèrent par la quantité de carbone et d'hydrogène qu'ils contiennent.

Nous pourrions rapprocher ici, sous forme de tableau, les différents

produit que nous avons obtenus en traitant la cire du liége par l'acide nitrique; nous le ferons plus tard, lorsque nous aurons examiné les produits des huiles et l'acide huileux volatil que donnent tous les corps gras.

Analyses du produit huileux volatil qui distille pendant que l'acide nitrique réagit sur l'huile de ricin.

Nous avons déjà dit que lorsqu'on examinait le liquide distillé après la réaction de l'acide nitrique sur l'huile de ricin, on remarquait à sa surface une substance huileuse, très acide, que M. Tilly a nommée acide œnanthylique. Séparé de l'acide nitrique qu'il surnage, ce produit n'est pas pur; il retient une huile particulière qui a passé avec lui; il est aussi mélangé d'une certaine quantité d'huile de ricin qu'ont entraînée les vapeurs.

On peut, par des lavages, le débarrasser de l'acide nitrique qui lui adhère, mais on est obligé, pour pouvoir en séparer l'huile, de le distiller plusieurs fois avec de l'eau.

Après avoir subi toutes ces manipulations, cet acide possède une odeur qui a quelque analogie avec celle de l'acide butyrique. Etendu sur la peau, il lui communique son odeur qui persiste longtemps; mis sur la langue, il la blanchit et laisse une impression désagréable. L'eau n'en dissout que fort peu; elle m'a paru en prendre environ 1/200 de son volume. L'alcool et l'éther le dissolvent très bien.

Soumis à l'action de la chaleur, il commence à bouillir vers 140°; il noircit bientôt si l'on continue de le chauffer.

Mis en contact, à froid, avec les carbonates alcalins, il les décompose facilement, surtout, s'il est dissout. Tous les sels qu'il forme avec les bases alcalines ou terreuses sont solubles; ceux de potasse, de soude ou d'ammoniaque sont incristallisables.

Obtenu comme il vient d'être dit, cet acide retient de l'eau qu'on ne peut lui enlever par le chlorure de calcium qui s'y dissout. On est obligé, pour le dessécher, d'avoir recours à l'acide phosphorique

fondu. Ainsi desséché et soumis à l'analyse, il nous a donné les nombres suivants.

Acide,	1.225	1.310	1.566	
Eau,	1.165	1.220	1.478	
Ac. carb.,	2.790	2.955	3.542	Moyenne.
Hydrogène,	10.564	10.347	10.492	10.467
Carbone,	62.114	61.527	61.725	61.789
Oxigène,	27.322	28.126	27.783	27.744
	100.000	100.000	100.000	100.000

Le sel d'argent, lorsqu'on l a brûlé, nous a donné les résultats suivants :

Sel d'argent,	1.200
Argent métallique,	0.5826

Ce qui conduit à la composition suivante :

Acide,	47.859	100.000
Oxide,	52.141	

D'après cette composition, l'équivalent est de 13.349.

M. Tilly, dans le travail qu'il a publié sur l'acide œnanthylique, a obtenu des nombres qui lui ont fait adopter la formule $C^{14} H^{14} O^{4}$, pour représenter l'acide hydraté. L'analyse de l'éther œnanthylique l'a conduit à la formule $C^{14} H^{13} O^{3}$ pour l'acide anhydre. Son équivalent est de 1517 et la composition du sel d'argent est :

Oxide,	48.89	100.000
Acide,	51.11	

Ce chimiste ne donne aucun des nombres qu'ont fournis les analyses qu'il a faites.

Lorsque j'ai comparé la composition du sel précédent à celle que j'avais obtenue ; lorsque j'ai voulu rapprocher la composition en centièmes de l'acide que j'avais analysé de celle à laquelle conduit la for-

mule de M. Tilly, je n'ai pu m'empêcher d'élever quelques doutes sur la nature de mes produits; aussi avais-je abandonné mes recherches.

Dans ces derniers temps, j'ai pu analyser cet acide récemment préparé, reprendre son équivalent et examiner le sel d'argent. Voici les nombres que j'ai obtenus :

Acide,	1.487	1.487	1.686	1.200	
Eau,	1.325	1.320	1.535	1.100	
Ac. carb.,	3.360	3.365	3.840	2.720	
					Moyenne.
Hydrog.,	9.900	9.850	10.115	10.183	10.102
Carbone,	61.624	61.630	62.116	61.818	61.797
Oxigène,	28.476	28.520	27.769	27.999	28,101
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

Combustion du sel d'argent.

	(1)	(2)
Sel d'argent,	1.500	1.000
Argent métallique,	0.7278	0.4852
Oxide correspondant,	0.7822	0.5215

Composition du sel : Oxide,	52.146	Correspondant à Oxide	52.15
Acide,	47.954		47.85
	100.000		100.000
	Equivalent 13.319		Equivalent 13.319

Analyses du sel d'argent.

Sel d'argent	1.000	1.400	2.500	
Eau	0.442	0.620	1.105	
Acide carb.	1.180	1.652	2.940	
				Moyenne.
Hydrogène.	4.904	4.913	4.900	4.900
Carbone.	32.182	32.181	32.072	32.145
Oxigène.	10.768	10.760	10.882	10.809
Oxide.	52.146	52.146	52.146	52.146
	100.000	100,000	100.000	100.000

En cherchant à déterminer la formule de cet acide d'après la moyenne de ces analyses et l'équivalent que je lui ai trouvé on remarque que celle qui représente le mieux sa composition est la suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{12}	9.000	67.214	67.043
H^{11}	1.375	10,289	10.218
O^{3}	3.000	22.497	22.739
	13.375	100.000	100.000

Pour l'acide hydraté, on a :

		Calculé.	Trouvé.
C^{12}	9.000	62.068	61.789
H^{12}	1.500	10.344	10.467
O^{4}	4.000	27.588	27.744
	14.500	100.000	100,000

Ces résultats, comme il est actuellement aisé de le voir, ne sont pas

d'accord avec ceux qu'on obtient en évaluant la formule donnée par M. Tilly. L'acide que je possède est-il différent de celui qu'a examiné ce chimiste? C'est ce que je ne sais pas : la similitude de propriété et la manière dont ils se comportent l'un et l'autre avec les bases me fait croire que s'ils ne sont identiques, il existe entre eux la plus grande analogie.

Action de l'acide nitrique sur les huiles d'olives, d'amandes, d'œillets, le beurre, la graisse, l'acide stéarique et oléique.

Décrire maintenant ce qui se passe lorsqu'au lieu d'huile de ricin on emploie celles d'olives, d'amandes, l'huile blanche, le beurre ou la graisse, ce serait reprendre d'un bout à l'autre la description que nous avons donnée. Avec toutes ces substances la réaction est très vive ; toutes, durant le premier temps de la réaction, donnent lieu aux mêmes observations; enfin toutes les huiles non siccatives fournissent les mêmes produits.

Vapeurs nitreuses très abondantes, gaz affectant péniblement les organes des sens, odeur prussique quelquefois si forte qu'on se trouve indisposé, acide huileux volatil, huile essentielle d'odeur particulière et acide nitrique aqueux, ce sont là tous les produits qu'on peut voir s'éloigner du centre de la réaction; les autres restent en dissolution dans le liquide que contient la cornue et ne peuvent en être séparés que par des manipulations spéciales.

Les acides gras solides exigent, pour être facilement attaqués, que l'acide nitrique soit plus fort; ils donnent lieu aux mêmes observations; toutefois la réaction est bien moins vive.

La quantité d'acide œnanthylique que fournit chacune de ces substances est variable; l'huile d'olives, d'amandes, la graisse, l'acide oléique et l'acide stéarique sont ceux qui en donnent davantage; il est aussi plus beau. Celui que donne l'huile blanche est un peu plus difficile à purifier. Quelle que soit d'ailleurs l'huile qui l'a fourni, il est

toujours mélangé d'une certaine quantité d'huile essentielle et d'huile fixe qui passent avec lui. L'on est obligé, pour l'en séparer, de le distiller plusieurs fois avec de l'eau.

Nous avons supposé, dans ce que nous venons de dire, qu'on effectuait en une seule fois le mélange du corps gras et de l'acide. Si, au lieu d'opérer de la sorte, l'on n'ajoute le corps gras que par fractions en attendant chaque fois que ce que l'on a introduit soit en grande partie brûlé, on obtient un acide qui contient beaucoup moins d'huile volatile ou fixe ; la réaction est moins dangereuse et les produits sont les mêmes. Les acides huileux et les acides gras solides fournissent l'acide œnanthylique le plus beau.

Nous avons essayé plusieurs fois de recueillir les gaz qui se dégagent pendant la réaction : très souvent nos essais ont été infructueux ; les résultats qu'ils nous ont fourni ne nous permettent de rien établir d'autre que le dégagement de l'acide carbonique. Ce qui rend ces expériences difficiles et très dangereuses, c'est qu'on ne peut, pour recueillir ces gaz, employer des tubes assez larges pour pouvoir leur permettre de s'écouler librement ; d'un autre côté, lorsqu'on veut les débarrasser des vapeurs nitreuses, il faut les forcer à traverser de l'acide nitrique assez fort. Pour réunir ces conditions, il faut avoir des appareils qui tiennent passablement. Pour peu que l'écoulement du gaz ne soit pas assez rapide, il s'exerce bientôt une forte pression dans l'intérieur de l'appareil ; il se fait un boursoufflement considérable qui fait passer une partie de la masse dans la cornue, et bientôt, si le bouchon en verre de la cornue ne s'échappe ou si l'appareil ne se démonte, l'on entend une explosion terrible.

L'étude des produits que fournit l'huile d'olives a été faite par M. Laurent ; ses résultats ont été confirmés par d'autres chimistes ; aussi je ne m'y arrêterai pas longtemps. Je n'ai repris cette étude que dans le but de savoir si j'obtiendrais de l'acide œnanthylique. Le fait me paraît certain non seulement pour cette huile, mais encore pour toutes les autres que nous avons citées. J'ajouterai que l'équivalent et

la composition en centièmes que nous lui avons trouvés sont les mêmes.

La difficulté que j'avais éprouvée pour représenter par une formule qui me convienne les résultats analytiques que j'avais obtenus en brûlant les acides du liége et de l'huile de ricin, m'a engagé à examiner les produits de ces différents corps.

La masse blanche qu'on retire du vase après la réaction de l'acide sur l'huile d'olives m'a fourni les mêmes observations que j'ai citées pour l'huile de ricin ; il en a été de même lorsque j'ai voulu brûler les produits des eaux mères. Toutefois, je dois dire que je n'ai pas encore terminé l'examen de ces dernières, mon intention étant de bien éclaircir une partie avant de passer entièrement à l'autre. Pour n'être pas obligé de rapporter toutes les analyses que j'ai faites, je donnerai la moyenne de celles que j'ai exécutées sur les produits retirés des différents corps précités.

Moyenne des analyses des différents produits qu'on peut séparer lorsqu'on étudie l'action de l'acide nitrique sur les corps gras.

	1	2	3	4
Hyd.	10.419	8.36	8.354	8.394
Carb.	61.414	57.16	57.041	56.783
Oxig.	28.167	34 48	34.605	34.823
	100.000	100.00	100.000	100.000

	5	6	7	8
Hyd.	8.458	8.36	8.107	8.200
Carb.	56.542	56.14	56 075	55.100
Oxig.	35 000	35.50	35.818	36.700
	100.000	100.00	100.000	100.000

N° 1. Le n 1 est la moyenne des analyses que j'ai faites dans le but

de constater l'identité de l'acide œnanthylique que m'ont donné les huiles d'olives, d'amandes, l'huile blanche, l'acide stéarique et l'acide oléique du commerce.

N° 2. Sous le n° 2, je donne le résultat que fournit la moyenne des analyses du produit principal qu'on obtient, lorsqu'on arrête l'opération avant que tout le produit huileux soit disparu de la surface de l'acide nitrique.

N° 3. Le n° 3 indique la composition de l'acide qu'on retire des eaux qui ont servi à laver le précédent.

N° 4. Il indique le résultat des analyses de l'acide qu'on obtient lorsqu'on se contente de laver, de faire redissoudre et cristalliser plusieurs fois la masse blanche qui reste dans la cornue lorsque l'acide nitrique faible ne semble plus réagir.

N° 5. Le n° 5 est le résultat des analyses du produit précédent distillé, redissout, cristallisé et séché à 100° comme tous les autres.

N° 6. Il indique la moyenne des analyses d'un acide qu'on retire des premières eaux-mères, il fond à 124°.

N° 7. Le n° 7 indique la composition de l'acide principal qu'on obtient lorsqu'on fait bouillir quelques instants avec l'acide nitrique ordinaire, le produit n° 4.

N° 8. Il indique le résultat qu'on obtient lorsqu'on traite par l'eau la substance huileuse qui se dépose d'une dissolution bouillante saturée de la masse blanche qu'on retire de la cornue à la fin de l'expérience.

En rapprochant ce tableau de la composition de l'acide azoléique étudié par M. Laurent, il est difficile de ne pas se laisser aller à l'idée qu'il doit se former un ou plusieurs produits intermédiaires entre cet acide et le premier que nous avons indiqué. Je n'ai pu pousser mes investigations assez loin pour m'en assurer, j'espère bientôt pouvoir me satisfaire.

Ce point de la question me paraît avoir une grande importance; il

expliquera peut-être la formation de l'huile essentielle qui se forme dans certaines conditions avec tous les corps gras huileux.

Le tableau précédent est très propre à nous montrer que l'acide nitrique, même lorsqu'il est assez faible, ne borne pas son action a brûler l'hydrogène des matières organiques, comme on l'admet assez généralement ; et quelquefois, et c'est ici le cas, il brûle simultanément le carbonne et l'hydrogène. En le rapprochant du suivant qui représente la composition des acides,

	Pimelique,	Adipique,	et Lipique que M. Lau-
H.	7.42	6.18	5.3
C.	52.96	36.71	53.64
O.	39.62	37.11	41.00
	100.00	100.00	100.00

rent a retirés des eaux mères, le fait se trouve confirmé.

Huiles siccatives et acides nitriques.

Après avoir vu l'huile de ricin, son acide et la palmine, l'huile d'olives, d'œillets, l'acide oléique, etc., donner lieu aux mêmes phénomènes et fournir les mêmes produits, on peut s'attendre à voir les huiles siccatives de noix, de lin, etc., se comporter de la même manière. Il n'en est pas ainsi. Si, dans les premiers temps de la réaction, les phénomènes extérieurs sont les mêmes, les produits qui se forment dans la cornue sont loin de se ressembler. Avec ces huiles, la réaction est des plus vives dès le début; plus tard, elle se ralentit et il est nécessaire de chauffer pour continuer l'opération.

Le premier produit qu'on obtient est, comme pour les autres huiles, un acide liquide, transparent, qui surnage l'acide nitrique et qui, plus tard, à mesure qu'il s'oxide, devient brun, demi-solide, plus dense et finit par se précipiter au fond de l'appareil. A cette époque, il est impossible de continuer l'opération; il se fait de nombreux soubresauts qui amènent bientôt la rupture du vase.

Si l'on fait sortir cette matière, si on la laisse refroidir pour l'examiner, on trouve qu'elle a quelque analogie avec l'espèce de résine qu'on obtient lorsqu'on traite l'essence de térébenthine, de genièvre, etc., par l'acide nitrique.

L'eau en sépare de l'acide subérique et de l'acide oxalique. L'acide nitrique qui a servi à brûler l'huile fournit, lorsqu'on l'évapore, un produit jaune soluble dans l'eau bouillante. Ce produit est encore de l'acide subérique et de l'acide oxalique qu'on peut facilement séparer en ayant égard à leur différence de solubilité dans l'eau. Par des cristallisations répétées, on parvient à les av opurs.

Devenue intraitable dans l'appareil en verre par suite des nombreux soubresauts qu'elle occasionne, si l'on soumet cette masse gommo-résineuse à l'action ultérieure de l'acide nitrique dans une capsule de porcelaine, il se forme, comme en premier lieu, des torrents de vapeurs nitreuses, un produit qui affecte vivement les sens et de l'acide œnanthylique qu'on peut aisément constater par son odeur qui se répand dans l'endroit où on opère. Cette fois, il ne faut pas employer d'acide faible qui n'attaquerait que fort lentement la matière; il vaut mieux ajouter de l'acide nitrique du commerce.

Après que l'acide a suffisamment réagi, lorsque la matière a perdu son aspect gommo-résineux, on retombe dans les mêmes circonstances que si on opérait sur un acide gras. On voit, en effet, à la surface de l'acide, surnager un liquide huileux qui, par le refroidissement, se prend en une masse jaune couleur de cire.

Evaporé, l'acide nitrique qui a servi à brûler cette matière fournit beaucoup d'acide oxalique et de l'acide subérique. Cette masse jaune, traitée par l'eau, fournit de l'acide subérique; examinée à l'état brut, c'est à dire telle qu'on la sort du vase où elle s'est refroidie, elle présente deux couches bien distinctes : l'une supérieure, peu épaisse, est de l'acide margarique ; l'autre inférieure, poreuse, est encore ce même acide retenant de l'eau acide interposée qu'il est facile d'en séparer par la compression. On peut, par des lavages à l'eau chaude, la sé-

parer de tous les acides solubles, et n'avoir plus que de l'acide margarique qui est coloré en jaune. Comprimé et fondu, cet acide n'a aucune odeur, se dissout bien dans l'alcool et l'éther, qui permettent de l'obtenir cristallisé.

Celui qu'on retire des huiles non siccatives est jaune pâle et beaucoup plus facile à purifier que le précédent. Dans tous les cas, lorsque par des traitements multipliés par l'eau, par l'alcool et les lcalis, on les a suffisamment purifiés, ils présentent peu de différence dans leur point de fusion; celle que nous avons observée pour l'acide des huiles siccatives peut aisément être attribuée aux matières colorantes dont il est difficile de le priver complétement, et à l'altération plus profonde qu'il a éprouvée par suite du plus long traitement qu'il a subi.

D'ailleurs, ce qui prouve qu'ils sont bien les mêmes, c'est que lorsqu'on les traite postérieurement par l'acide nitrique, on ne remarque pas de différence dans les produits.

On voit, d'après ce qui précède, que les huiles fixes siccatives, de noix, de lin, etc., diffèrent essentiellement des huiles fixes non siccatives; que l'acide nitrique, en réagissant sur elles, leur fait éprouver dans le premier temps de la réaction une modification caractéristique qui paraît en rapport avec leur nature et justifier, en quelque sorte, leur dénomination. C'est sans doute à cette substance particulière, facilement résinifiable sous l'influence de l'acide nitrique, qu'il faut attribuer la propriété qu'elles ont de se dessécher.

Leur transformation en substance brune d'aspect résineux et la grande quantité d'acide oxalique qu'on obtient lorsqu'on les traite par l'acide nitrique, nous dispensent de dire que la proportion d'acides gras qu'elles fournissent est beaucoup plus faible que pour les autres huiles; et que, par conséquent, la quantité d'acide subérique et des autres acides est beaucoup plus petite.

Mais si, au lieu d'avoir égard au poids de l'huile employé, on ne considère que les produits gras qu'on en retire après la destruction

de la matière gommeuse, il n'y a pas de différence, les acides qu'on obtient sont les mêmes dans l'un et l'autre cas.

Qu'il soit fort ou qu'il soit faible, l'acide nitrique, en réagissant sur les huiles siccatives, produit toujours le même résultat. Son premier effet se borne toujours à les transformer en une substance brunâtre d'un acpect gommo-résineux; le second détruit cette substance et fournit les acides œnanthylique, subérique, oxalique, etc.

De ce qui précède, il résulte que l'action de l'acide nitrique sur les corps gras présente la plus grande analogie avec celle qu'il exerce sur les autres composés organiques. Destruction complète ou partielle de l'acide nitrique, d'une part, c'est ce que tendent à démontrer les vapeurs nitreuses et l'acide prussique produits ; de l'autre, combustion partielle de l'hydrogène et du carbone des corps gras, d'où résultent l'eau et l'acide carbonique qui se dégagent. La production de l'acide cyanhydrique dans cette réaction me paraît n'avoir rien de particulier; elle vient, au contraire, confirmer qu'il est un produit constant de la réaction de l'acide nitrique sur les composés organiques. M. Liebig l'a constaté pour l'acide méconique ; nous avons pu l'observer chaque fois qu'on fait réagir cet agent oxidant sur l'alcool, l'esprit de bois, l'essence de térébenthine, quelques résines et plusieurs huiles essentielles. Ajoutons qu'il est possible, pendant la combustion des corps gras par l'acide azotique, d'obtenir d'autres produits. En saturant de l'acide oxalique que j'avais obtenu en traitant les huiles siccatives, j'ai senti qu'il se dégageait une très forte odeur d'ammoniaque qui avait dû prendre naissance pendant la réaction. M. Rabourdin, en traitant de l'essence de genièvre par l'acide nitrique, a pu observer un fait semblable.

Après avoir donné le résultat des observations que j'ai faites en traitant les corps gras par l'acide nitrique, je dois indiquer comment se forment les différents acides qu'on peut isoler. Dans ce but, je puis me servir de la formule générale au moyen de laquelle M. Bromeis essaie d'y parvenir. Elle suppose, dans un cas, que les différents acides

dérivent de l'acide oléique; dans l'autre, qu'ils dérivent de l'acide stéarique. Nous ne saurions mieux faire que de la rapporter textuellement.

Dans le cas où ils dérivent de l'acide oléique, on a :

2 atomes d'acide oléique,			$C^{88}\ H^{156}\ O^{6}$
3	—	subérique,	$C^{24}\ H^{36}\ O^{9}$
3	—	pimélique,	$C^{21}\ H^{30}\ O^{9}$
3	—	lipique,	$C^{15}\ H^{18}\ O^{12}$
1	—	adipique,	$C^{14}\ H^{18}\ O^{7}$
1	—	azoléique,	$C^{14}\ H^{26}\ O^{3}$
Eléments retrouvés,			$C^{88}\ H^{128}\ O^{40}$
Différent de ceux employés par			$-\ H^{28}+O^{34}$

Dans le cas où ils dérivent de l'acide stéarique, on a :

1 atome d'acide stéarique,			$C^{68}\ H^{132}\ O^{5}$
1	—	subérique,	$C^{8}\ H^{12}\ O^{3}$
2	—	succinique,	$C^{8}\ H^{8}\ O^{6}$
2	—	pimélique,	$C^{14}\ H^{20}\ O^{6}$
2	—	adipique,	$C^{28}\ H^{36}\ O^{14}$
2	—	lipique,	$C^{10}\ H^{12}\ O^{8}$
Eléments retrouvés,			$C^{68}\ H^{88}\ O^{37}$
Ils diffèrent de ceux employés par			$-\ H^{44}+O^{32}$

Dans le cas de l'acide oléique, on voit que 46 atomes d'oxigène sont absorbés, 14 s'unissent à 28 d'hydrogène pour former de l'eau, tandis que les 32 autres demeurent en combinaison auec les produits d'oxidation.

Dans le cas de l'aclde stéarique, 22 atomes d'oxigène forment de

l'eau avec 44 atomes d'hydrogène, tandis que 32 atomes entrent en combinaison avec les produits d'oxidation.

Cette manière fort ingénieuse de représenter la production des acides qui prennent naissance lorsqu'on traite les corps gras par l'acide nitrique est parfaitement d'accord avec les idées de quelques chimistes fort distingués, qui pensent que l'action de cet agent s'exerce le plus souvent sur l'hydrogène. On voit, en effet, que tout le carbone contenu dans le produit primitif se retrouve dans les produits qui en dérivent; et, d'après le savant auteur de cette théorie, tous les acides précédents prennent naissance du produit primitif en vertu d'une oxidation directe analogue aux phénomènes de pourriture ou de combustion lente.

A l'époque où M. Droméis a publié son intéressant travail, on ne savait pas que l'acide œnanthylique se produisait pendant la réaction. En donnant un peu d'élasticité à sa théorie, en modifiant un peu le nombre des atomes d'acides produits, il nous serait facile de l'y faire rentrer, mais nous croyons que cette modification ne changerait pas son improbabilité.

Si nous considérons comme exactes les analyses que j'ai faites, si les observations que j'ai pu faire sont vraies, il faut en conclure que le carbone ne reste pas intact; qu'il se trouve attaqué tout aussi bien que l'hydrogène. Le dégagement de l'acide prussique et de l'acide carbonique suffisent pour le prouver. En jetant les yeux sur le dernier tableau, il est facile de suivre les progrès de la combustion. Tout imparfait qu'il est, il est suffisant pour montrer que dans le cas qui nous occupe le carbone est attaqué le premier.

La meilleure manière de se rendre compte de la formation de tous ces acides, la seule qui soit en rapport avec les faits qu'on peut observer, consiste à les considérer comme dérivant tous les uns des autres, ou, en d'autres termes, comme venant tous d'un même corps (acide azoléique pour les huiles), (acide stéarique), (acide ricinique), etc., plus ou moins profondément altéré sous l'influence des

corps oxidants. On a, d'après cette manière de rapprocher les faits :

Cire du liége	$C^{12}\ H^{10}\ O^{4}$
Cire soluble dans l'acide	$C^{10}\ H^{10}\ O^{4}$
Acide azélaïque	$C^{10}\ H^{8}\ O^{4}$
1[er] Acide qu'on retire	$C^{9}\ H^{7}\ O^{3}$
Acide subérique	$C^{8}\ H^{7}\ O^{3}$
Acide pimélique	$C^{7}\ H^{5}\ O^{3}$
Acide adipique	$C^{6}\ H^{4}\ O^{3}$
Acide lipique	$C^{5}\ H^{3}\ O^{4}$

En partant de l'acide azoléique on a :

Acide azoléique	$C^{13}\ H^{12}\ O^{3}$
Acide œnanthylique	$C^{12}\ H^{11}\ O^{3}$
Acide Azélaïque	$C^{10}\ H^{8}\ O^{4}$
1[er] Acide	$C^{9}\ H^{7}\ O^{3}$
Acide subérique	$C^{8}\ H^{7}\ O^{3}$
Acide pimélique	$C^{7}\ H^{5}\ O^{3}$
Acide adipique	$C^{6}\ H^{4}\ O^{3}$
Acide lipique	$C^{5}\ H^{3}\ O^{4}$

Parmi les analyses que j'ai données, il est possible de prendre des acides qui viendraient compléter ce dernier tableau ; j'ai omis à dessein de les y faire figurer ; j'ai même pris la résolution de ne pas m'étendre sur leurs propriétés, parcequ'il me reste quelques expériences à faire pour terminer leur étude. Si j'ai donné ces tableaux, c'est plutôt pour me conformer aux idées de quelques chimistes qui pensent que les faits n'ont d'importance qu'autant qu'ils se rattachent à une théorie, que pour obéir à mon impulsion. J'aime à reconnaître que la vraie théorie présente de grands avantages ; mais, il faut aussi l'admettre, celles qui ne sont que spéculatives p oduisent un effet contraire, parceque souvent elles retardent la découverte de la vérité. S'il fallait citer quelques exempl s, ils ne manqueraient pas. Jamais théorie n'a paru plus satisfaisante que celle par laquelle on expliquait la formation des chlorates ; en est-il une qui soit plus fausse ? Je pour-

rais en citer un certain nombre d'autres, mais chacun en trouvera malheureusement un assez grand nombre qui finiront d'établir cette assertion.

Je ne pensais pas, il y a quelques jours, devoir traiter ce sujet comme thèse : ce n'est qu'en cédant aux conseils de mon maître, M. Gay-Lussac, que j'ai pu m'y résoudre. Aujourd'hui je lui en suis d'autant plus reconnaissant, qu'avant de le terminer j'aurai pu subir la critique de mes juges sur quelques points qui me paraissent fort importants.



SYNTHÈSES

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

le 1er février 1845,

PAR F. LARIVIÈRE,

Ex-interne des hôpitaux et hospices civils de Paris, ex-préparateur de la Faculté de Pharmacie, membre fondateur de la société d'Emulation, aide chimiste au Jardin-du-Roi.

NÉ A TREIGNAC (CORRÈZE).





PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1845

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.



SIROP DE SALSEPAREILLE COMPOSÉ.

(Sirop de Cuisinier.)

SYRUPUS CUM SALSAPARILLA COMPOSITUS.

℞ Racine de Salsepareille (*Smilax salsaparilla*) . .	500
Fleurs sèches de Bourrache (*Borago officinalis*) . .	32
Roses pâles (*Rosa centifolia*)	32
Feuilles de Séné (*Cassia acutifolia*)	32
Anis (*Pimpinella anisum*)	32
Sucre (*Saccharum album*)	500
Miel blanc (*Mel album*)	500

Fendez la salsepareille dans sa longueur; coupez-la par tronçons, et faites-la infuser pendant vingt-quatre heures dans trois kilogrammes d'eau; faites bouillir ensuite pendant un quart d'heure; passez avec expression, et faites bouillir le résidu avec deux kilogrammes et demi d'eau; répétez encore une fois la décoction de la racine, et versez cette dernière liqueur bouillante sur les fleurs de bourrache, les roses, le séné et l'anis; après douze heures d'infusion passez avec expression. Décantez toutes les liqueurs, faites-les évaporer jusqu'à ce qu'il n'en reste qu'un kilogramme et demi. Laissez déposer encore, décantez; ajoutez le sucre et le miel, et faites un sirop que vous clarifierez avec l'albumine; passez-le à la chausse quand il marquera 25 degrés à l'aréomètre; remettez-le sur le feu, et faites-le cuire jusqu'à ce que, bouillant, il marque 32 degrés.

TABLETTES DE SOUFRE.

TABELLÆ CUM SULFURE.

℞	Soufre lavé (*Sulfur lotum*).	64
	Sucre en poudre (*Saccharum album*).	500
	Mucilage de gomme adraganthe à l'Eau de Roses (*Mucago cum Gummi tragacanthâ et Hydrolato Rosarum*)	Q. S.

Faites suivant l'art des tablettes d'un gramme.
Chaque tablette contiendra onze centigrammes de soufre.

VIN D'ABSINTHE.

VINUM CUM FOLIIS ABSINTHII SEU ABSINTHITES.

℞	Feuilles sèches d'Absinthe (*Absinthium officinale*).	32
	Vin blanc généreux (*Vinum album*).	1000
	Alcool à 31° Cart. (80 cent.) (*Alcool*)	32

Incisez l'absinthe, arrosez-la avec l'alcool, et après vingt-quatre heures de contact ajoutez le vin, et faites macérer le tout pendant deux jours : passez, exprimez et filtrez.

ELECTUAIRE CATHOLICUM.

CATHOLICUM DUPLICATUM RHEO.

℞	Racine de Polypode (*Polypodium vulgare*). .	125
	—— de Chicorée (*Cichorium intybus*). . . .	32
	—— de Réglisse (*Glycyrrhiza glabra*). . . .	16
	Feuilles d'Aigremoine (*Agrimonia Eupatorium*). .	48
	—— de Scolopendre (*Scolopendrium officinarum*).	48
	Semences de Fenouil (*Fœniculum dulce*). . . .	24
	Sucre (*Saccharum*).	1000

Pulpe de Tamarins (*Pulpa Tamarindorum*). . . .	62,5
—— de Casse (*Pulpa Cassiæ*).	62,5
Poudre de Rhubarbe (*Pulvis Rhei*).	62,5
—— de Séné (*Pulvis Sennæ*)	62,5
—— de Réglisse (*Pulvis Glycyrrhizæ*).	16
—— de semences de Violettes (*Pulvis seminum Violæ*).	32
—— de semences froides (*Pulvis seminum frigidorum*).	24

Faites bouillir les feuilles et les racines sur un feu modéré dans trois kilogrammes d'eau jusqu'à réduction d'un tiers; ajoutez le fenouil et laissez infuser pendant une heure; passez avec expression; ajoutez le sucre à la liqueur, et faites rapprocher jusqu'en consistance de sirop très cuit; retirez la bassine du feu, et délayez dans le sirop d'abord les pulpes de casse et de tamarins, et ensuite les autres matières pulvérisées; faites une masse homogène que vous conservez dans un pot de faïence couvert.

SOUFRE PRÉCIPITÉ.

(*Magistère de Soufre.*)

SULFUR PRÆCIPITATUM.

℞ Polysulfure de potassium (*Polysulfuretum potassicum*).	100
Eau pure (*Aqua pura*)	1000
Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*) .	Q. S.

Faites dissoudre le sulfure dans l'eau, filtrez et versez peu à peu dans la liqueur l'acide chlorhydrique affaibli, en suffisante quantité pour décomposer tout le sulfure. Cette opération doit se faire à l'air libre. Une grande partie du soufre se précipitera; décantez, lavez le dépôt à plusieurs reprises et recevez-le sur un filtre. Faites sécher le soufre et conservez-le pour l'usage.

Quelque pur que paraisse le soufre préparé de cette manière et avec quelque soin qu'on l'ait lavé, il diffère à plusieurs égards du soufre sublimé; il forme une poudre plus terne: quand il a été nouvellement obtenu on le reconnaît à l'odeur particulière qu'il exhale; liquéfié au feu, il est plus mou et plus ductile que le soufre préparé de toute autre manière.

ÉTHIOPS MINÉRAL.

(*Sulfure noir de Mercure.*)

ÆTHIOPS MINERALE.

℞ Mercure (*Hydrargyrum*). 250
Soufre sublimé et lavé (*Sulfur sublimatum et lotum*). 500

Triturez les deux corps dans un mortier de verre ou de marbre, jusqu'à ce que le mercure soit bien éteint et que le mélange ait acquis une couleur noire.

TARTRATE BORICO-POTASSIQUE.

(*Crême de Tartre soluble.*)

TARTRAS BORICO POTASSICUS.

℞ Bi-tartrate de potasse (crême de tartre) (*Bi-tartras potassicus*). 800
Acide borique cristallisé (*Acidum boricum*). . . . 200
Eau (*Aqua*). 8800

Pulvérisez la crême de tartre, mettez ensuite les trois substances dans une bassine d'argent, opérez-en la dissolution à la température de l'ébullition ; entretenez le liquide bouillant jusqu'à ce que l'eau soit en grande partie évaporée ; ménagez alors le feu, et agitez continuellement le mélange sans cesser d'évaporer.

Lorsque la matière sera devenue très épaisse enlevez-la par portions que vous aplatirez à la main et que vous porterez à l'étuve ; lorsque ces masses seront parfaitement sèches, vous les réduirez en poudre et les enfermerez dans des flacons bien bouchés.

La crême de tartre soluble bien préparée est blanche ; elle a une saveur acide franche ; elle se dissout dans l'eau froide sans laisser sensiblement de résidu.

ÉMÉTINE.

EMETINA.

℞ Extrait alcoolique d'ipécacuanha préparé par l'alcool à 38° Cart 92 cent. (*Extractum ipecacuanhæ alcoole paratum*) 100
Magnésie calcinée (*Magnesia pura*) 100

Faites dissoudre l'extrait dans dix parties d'eau froide; filtrez pour séparer la matière grasse; ajoutez la magnésie calcinée, évaporez à siccité à une douce chaleur. Placez le produit réduit en poudre sur un filtre, lavez-le avec quatre ou cinq parties d'eau très froide; séchez-le de nouveau, et traitez-le par l'alcool bouillant.

Evaporez les teintures, redissolvez le produit dans une petite quantité d'eau acidulée par l'acide sulfurique; décolorez la liqueur par du charbon animal dépouillé de son phosphate de chaux; filtrez et précipitez l'émétine par suffisante quantité d'ammoniaque. Le précipité recueilli devra être séché à l'air libre.

MANNITE.

MANNITA.

℞ Manne en larmes (*Manna præstantior*). 100
Alcool (*Alcool*) à 33° Cart. (85 cent.) 600

Traitez la manne par l'alcool bouillant. Filtrez; laissez cristalliser par refroidissement.

Après refroidissement complet décantez l'alcool, laissez égoutter et faites sécher les cristaux à l'air libre.

Quelquefois pour économiser le temps et l'alcool on soumet le résidu à la presse après avoir décanté l'alcool; mais on a alors de la mannite en masse au lieu de l'avoir en cristaux isolés.

